

(51) Int.Cl. ⁶ H 01 M 10/40 4/02 10/36	識別記号 Z B Z	府内整理番号 F I	技術表示箇所
------------------------------------------------------------	---------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平5-173313
 (22)出願日 平成5年(1993)7月13日

(71)出願人 000002325
 セイコー電子工業株式会社
 東京都江東区亀戸6丁目31番1号
 (71)出願人 000108007
 セイコー電子部品株式会社
 宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号
 (72)発明者 佐々木 富雄
 東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイコ
 一電子工業株式会社内
 (72)発明者 酒井 次夫
 宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号
 セイコー電子部品株式会社内
 (74)代理人 弁理士 林 敬之助

最終頁に続く

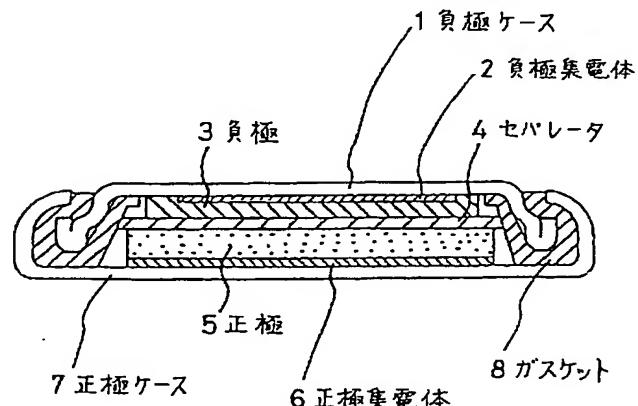
(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高電圧、高エネルギー密度で充放電特性が優れると共に、サイクル寿命が長く信頼性の高い新規な非水電解質二次電池及びその製造方法。

【構成】 負極と正極と非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池において、負極活物質として組成式 $\text{Li}_x \text{Si}$ (但し、 $0 \leq x \leq 5$) で示されるリチウムを含有するケイ素、正極活物質として遷移金属を構成元素として含む金属酸化物、電解質として有機溶媒又は高分子にリチウム化合物を溶解もしくは固溶したリチウムイオン導電性の非水電解質を用いる。

【効果】 このような正極、負極及び電解質を同時に組み合わせて用いることにより、高電圧高エネルギー密度で且つ大電流充放電特性に優れると共に、過充電過放電による劣化が小さく、サイクル寿命が長く、信頼性の高い二次電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 Li_xSi （但し、 $0 \leq x \leq 5$ ）で示されるリチウムを含有するケイ素を活物質とする負極と、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物を活物質とする正極と、有機溶媒又は高分子にリチウム化合物を溶解もしくは固溶したりチウムイオン導電性の非水電解質とを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 負極活物質として用いる上記のリチウムを含有するケイ素 Li_xSi が非晶質であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 正極活物質として、組成式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_2$ で表され、Mは遷移金属元素、Lはホウ素B及びケイ素Sの中から選ばれた1種以上の類金属元素であり、a, b, cはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b + c \leq 1.3$ 、 $0 \leq c$ であるリチウムと遷移金属及び類金属の複合酸化物を用いたことを特徴とする請求項1～3に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 該非水電解質が溶媒としてエチレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項1～4に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で、ケイ素とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り該ケイ素にリチウムイオンを吸収させてリチウムを含有するケイ素を得ることを特徴とする請求項1～4に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムイオンを吸収放出可能な物質を負極及び正極の活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いる非水電解質二次電池に関するものであり、特に、高電圧、高エネルギー密度でしかも充放電特性が優れると共にサイクル寿命が長く、信頼性の高い新規な二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】負極活物質としてリチウムを用いる非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度で、かつ自己放電が小さく長期信頼性に優れる等々の利点により、一次電池としてはメモリーバックアップ用、カメラ用等の電源として既に広く用いられている。しかしながら、近年携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、電源としての電池に対し大電流出力を要求する機器が多種多様に出現し、経済性と機器の小型軽量化の観点から、再充放電可能で、かつ高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。このため、高エネルギー密度を有する前記非水電解質電池の二次電池化を進める研究開発が活発に行われ、一部実用化されているが、エネルギー密度、充放電サイクル寿命、信頼性等々まだまだ不十分である。

【0003】従来、この種の二次電池の正極を構成する

10 正極活物質としては、充放電反応の形態に依り下記の3種のタイプのものが見い出されている。第1のタイプは、 TiS_2 , MoS_2 , NbSe_3 等の金属カルコゲン化物や、 MnO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_{x_2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等の金属酸化物等々の様に、結晶の層間や格子位置又は格子間隙間にリチウムイオン（カチオン）のみがインターラーション、デインターカレーション反応等に依り出入りするタイプ。第2のタイプは、ポリアニリン、ポリピロール、
ポリバラフェニレン等の導電性高分子の様な、主としてアニオンのみが安定にドープ、脱ドープ反応に依り出入りするタイプ。第3のタイプは、グラファイト層間化合物やポリアセレン等の導電性高分子等々の様な、リチウムカチオンとアニオンが共に出入り可能なタイプ（インターラーション、デインターカレーション又はドープ、脱ドープ等）である。

【0004】一方、この種の電池の負極を構成する負極活物質としては、金属リチウムを単独で用いた場合が電極電位が最も卑であるため、上記の様な正極活物質を用いた正極と組み合わせた電池としての出力電圧が最も高く、エネルギー密度も高く好ましいが、充放電に伴い負極上にデンドライトや不働体化合物が生成し、充放電による劣化が大きく、サイクル寿命が短いという問題があった。この問題を解決するため、負極活物質として

(1) リチウムと Al , Zn , Sn , Pb , Bi , Cd 等の他金属との合金、(2) WO_2 , MoO_2 , Fe_2O_3 , TiS_2 等の無機化合物やグラファイト、有機物を焼成して得られる炭素質材料等々の結晶構造中にリチウムイオンを吸収させた層間化合物あるいは挿入化合物、(3) リチウムイオンをドープしたポリアセレンやポリアセチレン等の導電性高分子等々のリチウムイオンを吸収放出可能な物質を用いることが提案されている。

【0005】
【発明が解決しようとする課題】しかし乍、一般に、負極活物質として上記の様な金属リチウム以外のリチウムイオンを吸収放出可能な物質を用いた負極と、前記の様な正極活物質を用いた正極とを組合せて電池を構成した場合には、これらの負極活物質の電極電位が金属リチウムの電極電位より貴であるため、電池の作動電圧が負極

40 活物質として金属リチウムを単独で用いた場合よりかなり低下するという欠点がある。例えば、リチウムと Al , Zn , Pb , Sn , Bi , Cd 等の合金を用いる場合には $0.2 \sim 0.8\text{ V}$ 、炭素ーリチウム層間化合物では $0 \sim 1\text{ V}$ 、 MoO_2 や WO_2 等のリチウムイオン挿入化合物では $0.5 \sim 1.5\text{ V}$ 作動電圧が低下する。

【0006】又、リチウム以外の元素も負極構成要素となるため、体積当り及び重量当りの容量及びエネルギー密度が著しく低下する。更に、上記の(1)のリチウムと他金属との合金を用いた場合には、充放電時のリチウムの利用効率が低く、且つ充放電の繰り返しにより電極

にクラックが発生し割れを生じる等のためサイクル寿命が短いという問題があり、(2)のリチウム層間化合物又は挿入化合物の場合には、過充放電により結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化があり、又電極電位が高い(貴な)ものが多い為、これを用いた電池の出力電圧が低いという欠点があり、(3)の導電性高分子の場合には、充放電容量、特に体積当たりの充放電容量が小さいという問題がある。

【0007】このため、高電圧、高エネルギー密度で、且つ充放電特性が優れ、サイクル寿命の長い二次電池を得るためにには、リチウムに対する電極電位が低く(卑な)、充放電時のリチウムイオンの吸蔵放出に依る結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化が無く、かつ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち有効充放電容量のより大きい負極活物質が必要である。

【0008】一方、上記の正極活物質に於て、第1のタイプは、一般にエネルギー密度は大きいが、過充電や過放電すると結晶の崩壊や不可逆物質の生成等による劣化が大きいという欠点がある。又、第2、第3のタイプでは、逆に充放電容量特に体積当たりの充放電容量及びエネルギー密度が小さいという欠点がある。

【0009】このため、過充電特性及び過放電特性が優れ、かつ高容量、高エネルギー密度の二次電池を得るためにには過充電過放電に依る結晶の崩壊や不可逆物質の生成が無く、かつ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量のより大きい正極活物質が必要である。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の様な課題を解決するため、組成式 Li_xSi (但し、 $0 \leq x \leq 5$)で示されるリチウムを含有するケイ素を活物質とする負極と、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物を活物質とする正極と、有機溶媒又は高分子にリチウム化合物を溶解もしくは固溶したリチウムイオン導電性の非水電解質とを用いることを提起するものである。

【0011】即ち、本発明電池において負極活物質としては、ケイ素を骨格構造としその結晶構造中又は非晶質構造中にリチウムを含有し、非水電解質中で電気化学的反応によりリチウムイオンを吸蔵及び放出可能なケイ素とリチウムの化合物もしくは固溶体 Li_xSi を用いる。このリチウムを含有するケイ素 Li_xSi の組織状態はケイ素とリチウムの固溶体、共晶又は化合物又はこれらの混合物等が可能であるが、全体の平均組成として $0 \leq x \leq 5$ の範囲のものを用いる。

【0012】ケイ素は各原子に4個の原子が配位してできる四面体が連なったダイヤモンド型の結晶構造を有し、構造内に隙間が多い為リチウムイオンの吸蔵が容易であり、極めて多量のリチウムイオンを吸蔵でき、 $5 < x$ が可能である。又、リチウムイオン導電性の非水電解質中で金属リチウムに対し0.4V以下の卑な電位でリチウムイオンを吸蔵及び放出する反応により充放電する

ことが出来、この種の二次電池の負極活物質として優れている。しかし乍、実用的に重要な大きな電流密度で充放電すると、充放電の繰り返しによる放電容量の低下が著しく、サイクル劣化が大きいという欠点がある。特に、1サイクル当たりの充放電容量密度(充放電深度)が大きい程、サイクル劣化が大きいという問題がある。

【0013】この主原因は、必ずしも明かではないが、大きな電流密度で充放電すると、充電時にケイ素中のリチウムイオンの拡散が遅いため、ケイ素もしくはリチウムを含有するケイ素上にリチウムが析出し、不動態化合物の生成や電解質の分解等が生じるためと推定される。又、リチウムの吸蔵により結晶の格子間隔が拡げられ、体積膨張を生じ、電池内部抵抗が増加するためと推定される。

【0014】この問題を解決するため、本発明においては、負極活物質として用いるリチウムを含有するケイ素 Li_xSi 中のリチウム含有量 x を $0 \sim 5$ の範囲、より好ましくは $2 \sim 5$ の範囲に規制する。電池製造時及び充電時に負極活物質に吸蔵される全リチウムイオンを含めて、含有するリチウム量 x をこの範囲に規制した場合には大きな電流密度で充放電した場合でもサイクル劣化が著しく小さいことが分かった。又、ケイ素もしくはリチウムを含有するケイ素として非晶質構造のものを用いた場合に特に充放電特性が優れ、サイクル劣化が小さいことが分かった。

【0015】本発明の二次電池の負極活物質として用いられるリチウムを含有するケイ素 Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$)の好ましい製造方法としては、下記の2種類の方法が上げられるが、これらに限定はされない。第1の方法は、リチウムとケイ素を所定のモル比で混合し、不活性雰囲気中、還元性ガス中或いは真空中等の非酸化性雰囲気中で加熱溶融後、冷却し凝固する方法である。この様にして得られたリチウムを含有するケイ素は、これをそのままもしくは必要により粉碎整粒や造粒及び成形等の加工を施した後に負極活物質として用いることが出来るし、又、下記の第2の方法と同様に、このリチウムを含有するケイ素とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、このリチウムを含有するケイ素に更にリチウムイオンを吸蔵させるか、又は逆にこのリチウムを含有するケイ素からリチウムイオンを放出させることにより、リチウム量を増加又は減少させたものを負極活物質として用いても良い。

【0016】第2の方法は、ケイ素とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り該ケイ素にリチウムイオンを吸蔵させてリチウムを含有するケイ素を得る方法である。出発原料となるケイ素単体としては、単結晶、多結晶又は非晶質構造のケイ素の粉末、顆粒、板又はリボン等任意の形態が可能であるが、特に非晶質構造のケイ素を用いた場合に充放電特性が優れ、サイクル劣化の小さい二次電池が得られるので、よ

り好ましい。又、電気化学的反応に用いる為のリチウムを含有する物質としては、例えば、前述の従来の技術の項で上げた正極活物質又は負極活物質等に用いられる様なりチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を用いることが出来る。

【0017】このケイ素への電気化学的反応に依るリチウムイオンの吸蔵は、電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で行うことが出来、具体的には次の様にして行うことが出来る。即ち、(1) 該ケイ素又は該ケイ素と導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形したものを一方の電極(作用極)とし、金属リチウム又はリチウムを含有する物質をもう一方の電極(対極)としてリチウムイオン導電性の非水電解質に接して両電極を対向させて電気化学セルを構成し、作用極がカソード反応をする方向に適当な電流で通電し電気化学的にリチウムイオンを該ケイ素に吸蔵させる。得られた該作用極をそのまま負極として又は負極を構成する負極活物質として用いて非水電解質二次電池を構成する。(2) 該ケイ素又は該ケイ素と導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形し、これにリチウムもしくはリチウムの合金等を圧着してもしくは接触させて積層電極としたものを負極として非水電解質二次電池に組み込む。電池内でこの積層電極が電解質に触れることにより一種の局部電池を形成し自己放電し電気化学的にリチウムが該ケイ素に吸蔵される方法。

(3) 該ケイ素を負極活物質とし、リチウムを含有しリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池を構成する。電池として使用時に充電を行うことにより正極から放出されたりチウムイオンが該ケイ素に吸蔵される方法。

【0018】又、非晶質構造のケイ素は通常の結晶性ケイ素を原料とし(1)蒸着やスパッタリング等を行う気相凍結法、(2)溶融状態からの急冷法、(3)シラン SiH_4 等のケイ素化合物ガスをプラズマ分解(グロー放電)させるプラズマCVD法等々の既知の方法により得ることが出来る。ケイ素は単体では、一般に金属等に比べ非晶質構造を取り難く、安定な結晶質のものを生成し易い。このため、合成の際に非晶質構造の生成を容易にする為に他の元素を加え、固溶体もしくは合金や化合物等にする事は有効な方法であり、本発明に含まれる。特に、水素やリチウム等のアルカリ金属、ホウ素、炭素、リン、窒素、イオウ等の非金属、鉄、ニッケル、コバルト等の遷移金属やアルカリ土類金属等々を含有させることが効果が大きい。

【0019】この様にして得られるリチウムを含有するケイ素 Li_xSi を負極活物質として用いる。一方正極活物質としては、 MnO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等の様な遷移金属を構成元素として含む金属酸化物を用いる。遷移金属酸化物は、一般に非水電解質中で金属リチウム

に対し3V以上の高電位で安定に繰り返しリチウムイオンを吸蔵放出することが出来るものが多く、この様な電極反応により繰り返し充放電可能な正極活物質として優れている。本発明の二次電池に用いるリチウムを含有するケイ素 Li_xSi から成る負極活物質は、金属リチウムに対する電極電位が低く(卑)且つ1V以下、特に0.4V以下の卑な領域の充放電容量が著しく大きいという利点を有している為、金属リチウムに対し3V以上の貴な電極電位を有する前述の遷移金属酸化物、より好ましくは V_2O_5 、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 や $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等の様な3.5Vないし4V以上の高電位を有する遷移金属酸化物を活物質として用いた正極と組み合わせることに依り、作動電圧が2.5V以上もしくは3ないし3.5V以上の高電圧かつ高エネルギー密度で充放電特性の優れた二次電池が得られる。

【0020】特に、本発明に依るリチウムを含有するケイ素を負極活物質とする負極と共に、組成式が $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_2$ で示され、但し、Mは遷移金属元素、Lはホウ素B及びケイ素S iの中から選ばれた1種以上の類金属元素であり、a, b, cはそれぞれ $0 < a \leq 1.1$ 、 $0.85 \leq b + c \leq 1.3$ 、 $0 \leq c$ であり、リチウムを含有し層状構造を有する複合酸化物を正極活物質とする正極とを組み合わせて用いた場合には、特に高エネルギー密度で充放電特性が優れるとともに過充電過放電に依る劣化が小さくサイクル寿命の長い二次電池が得られるので特に好ましい。

【0021】本発明電池の正極活物質として用いられる該複合酸化物 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_2$ は次のようにして合成することが出来る。即ち、リチウム Li 、遷移金属M及び元素Lの各単体または各々の酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩、硝酸塩などの塩を所定比で混合し、空気中または酸素を有する雰囲気中600°C以上の温度、好ましくは700~900°Cの温度で加熱焼成することに依って得られる。 Li 、M及びL等の供給源としてこれらの酸化物、または、酸素を有する化合物を用いる場合には、不活性雰囲気中で加熱合成することも可能である。加熱時間は、通常4~50時間で十分であるが、合成反応を促進し、均一性を高めるため、焼成、冷却、粉碎混合のプロセスを数回繰り返すことが有効である。

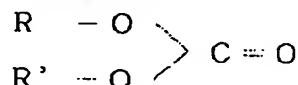
【0022】組成式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_2$ に於て、 Li 量aは上記の加熱合成に於いては定比組成 $a = 1$ が標準であるが、±1.5%程度の不定比組成も可能であり、又、電気化学的なインターカレーション、デインターカレーション等により $0 < a \leq 1.15$ が可能である。遷移金属Mとしては、Co, Ni, Fe, Mn, Cr, V等が好ましく、特にCo, Niが充放電特性が優れており好ましい。ホウ素及び/又はケイ素の量c及び遷移金属M量bとしては、 $0 < c$ かつ $0.85 \leq b + c \leq 1.3$ において充放電時の分極(内部抵抗)の低減、サイクル特性向上等への効果が顕著であり好ましい。一方、各サイ

クル毎の充放電容量は、ホウ素及び／又はケイ素の量 c が多過ぎると逆に低下し、 $0 < c \leq 0.5$ において最大となるため、この範囲が特に好ましい。

【0023】更に、正極活物質として Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ や $\text{Li}_x\text{M}_\text{b}\text{L}_\text{e}\text{O}$ 等のリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いる場合には、前述のリチウムを含有するケイ素 Li_xSi の好ましい製造方法 2 の (3) の様に、負極活物質として予めリチウムを含有しないか又はリチウム含有量の小さいケイ素を用いて電極（負極）を構成し、電池組立後使用する際に充電することに依って、リチウムを含有するケイ素とすることが出来る。このため、大気中では酸素や湿気に依り酸化され不安定なりチウムを（多量に）含有するケイ素を用いて電極を作製する必要がなく、製造プロセス及び製造設備が簡単になり製造コストが著しく軽減される利点をも有する。

【0024】又、電解質としては、アーブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフオーメイト、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルフォルムアミド等の有機溶媒の単独又は混合溶媒に支持電解質として LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等のリチウムイオン解離性リチウム化合物を溶解した非水（有機）電解液、ポリエチレンオキシドやポリフオスファゼン架橋体等の高分子に前記リチウム化合物を固溶させた高分子固体電解質等々のリチウムイオン導電性の非水電解質を用いる。この様な非水電解質を用いることにより、常温でも十分なりチウムイオン導電性が得られ、且つ充放電による負極活物質 Li_xSiO の膨張収縮に起因する負極と電解質の剥離や電池内部抵抗の増加等の劣化が小さく、常温でも大電流での充放電が可能でしかも比較的サイクル寿命の長い二次電池が得られる。

【0025】しかし乍、本発明によるリチウムを含有するケイ素 Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$) を負極活物質とし、上記のような非水電解液を用いて非水電解質二次電池を構成すると、用いる非水電解液の種類により充電容量と*



(式中 R 及び R' は、 $C_n\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基)

【0029】 R 及び R' は C_{n+1} で示されるアルキル基で、 $n=1, 2, 3, 4, 5$ の場合に特にイオン導電性が高く、低粘度であり好ましい。中でも、化学式 1 中の R 及び R' がメチル基 ($n=1$) やエチル基 ($n=2$) である、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC) やメチルエチルカーボネート等がより好ましい。さらに、EC と化学式 1 で表される

*放電容量の差すなわち容量ロスが著しく異なり、充放電効率が著しく異なるため、充放電の繰り返しによる放電容量の低下、従ってサイクル寿命が著しく異なるということが分かった。この主原因は、後述の実施例において詳細に説明するが、充電時にリチウムを含有する該ケイ素 Li_xSi を活物質とする負極において非水電解液が分解してガスを発生し、非水電解液が劣化し内部抵抗が増加するためである事が明らかになった。この電解液の分解に依るガス発生は電池の内圧を高め、甚だしい場合には電池を膨らませ、破裂に至らしめることもあるため、安全面においても重要な問題である。この様な電池を実際に電子機器等に搭載して使用すると、電子機器の破損にもつながる。

【0026】一般に、非水電解液も、安定な領域外の高電位あるいは低電位が印加されると電気化学的な反応により酸化・還元される。これにより電解液が分解・劣化し、電池として用いた場合には電池の劣化や充放電サイクル寿命の低下につながる。特に本発明の Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$) で示されるリチウムを含有するケイ素を負極活物質として用いた場合には、充放電の繰り返しによる活物質そのものの劣化よりも、非水電解液の劣化や分解により発生したガスの蓄積による電池の内部抵抗の増加等がその電池の性能劣化を引き起こす。また前述した容量ロスも大きく、活物質の持つ高い充放電容量特性を十分に活かす事ができない。

【0027】本発明は又、上記の様な問題点を解決するため、負極活物質としてリチウムを含有するケイ素 Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$) を用いる二次電池において、エチレンカーボネート (EC) を含有する非水電解液を用いる事を提案するものである。EC は凝固点が高いため、電解液の全溶媒に対して体積比で 80% 以下にする事が望ましい。また、EC は高粘度溶媒であるので、よりイオン導電性を高め、さらに安定化するために化学式 1 で表される $R - R'$ 型アルキルカーボネート ($R=R'$ も含む) をも含有する事が望ましい。

【0028】

【化 1】

$R - R'$ 型アルキルカーボネートで該電解液の溶媒を構成する事が望ましく、EC と $R - R'$ 型アルキルカーボネートの混合比が体積比約 1 : 1 においてイオン導電率が最大となるため、混合比は体積比約 3 : 1 ~ 1 : 3 することが特に好ましい。

【0030】また、電解液中の支持電解質としては前述した通り、溶媒中で Li^+ イオンを解離するリチウム化

合物で負極・正極と直接化学反応しないものであれば良いが、例えば LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が良い。

【0031】

【作用】本発明のリチウムを含有するケイ素 Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$) を活物質とする負極は、非水電解質中に於てリチウム基準極（金属リチウム）に対し少なくとも $0 \sim 3$ V の電極電位の範囲で安定に繰り返しリチウムイオンを吸蔵放出することが出来、この様な電極反応により繰り返し充放電可能な二次電池の負極として用いることが出来る。特にリチウム基準極（金属リチウム）に対し $0 \sim 1$ V の卑な電位領域において、安定にリチウムイオンを吸蔵出し繰り返し充放電できる高容量の充放電領域を有する。又、リチウム含有量 x を $0 \sim 5$ に規制することに依り、大電流密度で充放電を行った場合でも負極上へのリチウムの析出に依る不動態化合物の生成や電解質の分解等による劣化がなく、又、電極の膨張が小さく電池内部抵抗の増加が著しく低減される為、大電流での充放電が可能であり、充放電の繰り返しによる充放電容量の低化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命の長い二次電池を得ることが出来る。特に、ケイ素もしくはリチウムを含有するケイ素として非晶質構造のものを用いた場合に、充放電特性が優れ、サイクル寿命の長い二次電池を得ることが出来る。

【0032】一方、正極活物質としては、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物を用いることにより非水電解質中で金属リチウムに対し 3 V ないし 4 V 以上の高電位で安定に繰り返しリチウムイオンを吸蔵放出することが出来、この様な電極反応により繰り返し安定に充放電可能な正極を得ることが出来る。この様な正極活物質と上記のリチウムを含有するケイ素 Li_xSi から成る負極活物質とを組み合わせて非水電解質二次電池を構成することに依り、 2 . 5 V 乃至 4 V 以上の高電圧且つ高エネルギー密度でしかも充放電特性が優れ、サイクル劣化の小さい二次電池を得ることが出来る。

【0033】特に、正極活物質として複合酸化物 $\text{Li}_x\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_2$ を用いた場合には、金属リチウムに対する電極電位が約 4 V もしくはそれ以上の高電位を有し、かつ少なくとも $0 < a \leq 1$. 15 の間で Li^+ のインターカレーション、デインターラーニングによる可逆的な充放電が可能であり、かつ過充電過放電による劣化が小さく、優れたサイクル特性を有する。特に B 及び／又は Si の含有量 c が $0.05 \leq c < 0.5$ において分極が小さく、かつサイクル特性が優れている。この様に優れた充放電特性が得られる理由は必ずしも明らかではないが、次のように推定される。即ち、本発明による正極活物質 $\text{Li}_x\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_2$ は、B 及び Si を含有しない $\alpha-\text{NaCrO}_2$ 型の層状構造の酸化物 $\text{Li}_x\text{M}_b\text{O}_2$ の遷移金属元素 M の一部が B 又は Si で置換された α

$-\text{NaCrO}_2$ 型に類似の骨格構造をしている。但し、B 原子及び Si 原子は又、結晶の格子間隙間や Li サイト (Li と置換) にも存在し得る。いずれにせよ、B 又は Si の存在により、結晶構造及び電子構造が変化するため、 Li^+ 導電性が高まり、且つリチウムイオンの吸蔵放出が容易になる為であると推定される。

【0034】このため、これらの本発明による負極活物質と正極活物質とを組み合わせて用いた電池は、約 4 V の高い作動電圧を有し、可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち充放電容量が著しく大きく、かつ充放電の分極が小さいため、大電流での充放電が可能であり、更に過充電過放電による活物質の分解や結晶崩壊等の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命が長い等々、特に優れた性能を有する。

【0035】又、リチウムを含有するケイ素を負極活物質として用いる本発明の非水電解質二次電池において、電解質として EC や化学式 1 で表される R-R' 型アルキルカーボネートを含有する非水電解液を用いる事により、充放電時の電解液の分解やガス発生等による劣化を著しく抑制する事が出来る。即ち、従来、この種の非水電解質二次電池において最も一般的に用いられてきた PC に支持電解質として LiClO_4 や LiPF_6 等を溶解した非水電解液を、上記のリチウムを含有するケイ素 Li_xSi を負極活物質とする電池に用いた場合には、充電時に電解液の分解によりガスが発生し、充放電の繰り返しによる放電容量の低下が著しいのに対し、EC を含有した電解液、特に EC と DEC 又は DMC の混合溶媒に支持電解質として LiClO_4 や LiPF_6 等を溶解した電解液を用いた場合には、電解液の分解やガス発生が起こらない。これにより充放電時の容量ロスが著しく低減され、充放電効率が著しく向上し、負極及び正極の活物質本来の高容量密度を活かした、高電圧、高エネルギーで且つサイクル寿命が長く信頼性の高い電池を得る事ができる。

【0036】更に、該リチウムを含有するケイ素 Li_xSi ($0 \leq x \leq 3$) から成る負極活物質を上記のような有機溶媒もしくは高分子にリチウムイオン解離性のリチウム化合物を溶解もしくは固溶した非水電解質と共に用いた場合には、リチウムメタルの融点 (約 180°C) 以下の温度でのリチウムイオンの吸蔵及び放出反応による電池反応速度が充分大きいため、室温もしくは常温作動型の非水電解質二次電池に特に適する。

【0037】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0038】

【実施例】図 1 は、本発明に依る非水電解質二次電池の一例を示すコイン型電池の断面図である。図において、1 は負極端子を兼ねる負極ケースであり、外側片面を Ni メッキしたステンレス鋼製の板を絞り加工したものである。3 は、後述の本発明に依る負極活物質を用いて構

成された負極であり、炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる負極集電体2により負極ケース1に接着され、電気的に接続されている。7は外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の正極ケースであり、正極端子を兼ねている。5は後述の本発明に依る正極活物質を用いて構成された正極であり、炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる正極集電体6により正極ケース7に接着され、電気的に接続されている。4はポリプロピレンの多孔質フィルムからなるセパレータであり、電解液が含浸されている。8はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、負極ケース1と正極ケース7の間に介在し、負極と正極との間の電気的絶縁性を保つとともに、正極ケース開口縁が内側に折り曲げられカシメられることに依って、電池内容物を密封、封止している。電池の大きさは、外径20mm、厚さ1.6mmであった。

【0039】(実施例1) 負極3を次の様にして作製した。市販の純度99.9%以上の結晶質ケイ素Siを自動乳鉢に依り粒径53μm以下に粉碎整粒したものを本発明に依る負極活物質として用いた。この様にして得られた負極活物質に、導電剤としてグラファイトを、接着剤として架橋型アクリル酸樹脂等を重量比30:55:15の割合で混合して負極合剤とし、次にこの負極合剤を2ton/cm²で直径15mm、厚さ0.3mmのペレットに加圧成形して負極ペレットを得た。この負極ペレットを炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる負極集電体2に依り負極ケース1に接着し、200°Cで10時間減圧加熱乾燥した後、この負極ペレットの上に所定厚みのリチウムフォイルを直径12mmに打ち抜いたものを圧着した。この様にして得られたリチウム負極ペレット積層電極を負極として用いた。

【0040】正極5は次の様にして作製した。水酸化リチウムLiOH·H₂Oと炭酸コバルトCoCO₃と酸化ホウ素B₂O₃とをLi:Co:Bのモル比が1:0.9:0.1となる様に秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を大気中850°Cの温度で12時間加熱焼成し、冷却後、粒径53μm以下に粉碎整粒した。この焼成、粉碎整粒を2回繰り返して本実施例の正極活物質LiCo_{0.9}B_{0.1}O₂を合成した。

【0041】この生成物を正極活物質とし、これに導電剤としてグラファイトを、接着剤としてフッ素樹脂等を重量比80:15:5の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/cm²で直径16.2mm厚さ0.52mmのペレットに加圧成形した後、100°Cで10時間減圧加熱乾燥したものを正極とした。

【0042】電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムLiPF₆を1モル/1溶解したものを用いた。この様にして作製された電池(電池Aとする)は、室温で1週間放置エージングされた後、後述の充放電試

験が行われた。このエージングによって、負極3のリチウム-負極ペレット積層電極は、電池内で非水電解液に触れることによりリチウムと負極ペレットが一種の局部電池を形成して自発的に反応し、リチウムフォイルは実質的に全て負極合剤に電気化学的に吸収され、負極活物質として用いたケイ素Siはリチウムを含有するケイ素Li_xSi(xは約1)を生成した。

【0043】この電池Aを1mAの定電流で、充電の終止電圧4.2V、放電の終止電圧2.5Vの条件で充放電サイクルを行ったときの1サイクル目と3サイクル目の充放電特性を図2に、サイクル特性を図3に示した。尚、充放電サイクルは充電からスタートした。

【0044】この電池Aは、充電に依って正極活物質から電解液中にリチウムイオンが放出され、このリチウムイオンが電解液中を移動して負極活物質と電極反応し、負極活物質中に電気化学的にリチウムイオンが吸収されリチウム含有量の増加したケイ素Li_xSiが生成する。次に、放電に際しては負極のリチウムを含有するケイ素からリチウムイオンが電解液中に放出され、電解液中を移動して正極活物質に吸収されることに依り安定に繰り返し充放電できる。ここで、負極ペレットに圧着したりチウム量と正極活物質中に含有されたリチウムのうち充電に依って放出可能なりチウム量とを加えた総リチウム量を負極のケイ素量に対してモル比で5以下に規制して電池を構成したことに依り、負極活物質は電池組立後のエージング及び1回目の充電によりリチウムを含有するケイ素Li_xSi(x'≤5)を生成した後は、その後の放電-充電のサイクルに於ても、完全放電時以外にはリチウムを含有し、且つリチウム含有量xが5以下のリチウムを含有するケイ素Li_xSi(0≤x≤5)を形成している。

【0045】図2~3から明らかな様に、本発明による電池Aは、充放電容量が著しく大きいことが分かる。又、充電容量に対する放電容量(充放電効率)の低下は、1サイクル目以外では著しく小さく、充放電の繰り返しによる放電容量の低下(サイクル劣化)も小さい。更に、全充放電領域に渡って充電と放電の作動電圧の差が著しく小さく、電池の分極(内部抵抗)が著しく小さく、大電流充放電が容易なことが分かる。

【0046】(実施例2) 本実施例では、実施例1の正極活物質の代わりに下記のようにして作製した正極活物質を用いた以外は、全て実施例1と同様にして同様な電池Bを作製した。正極活物質を次の様にして作製した。水酸化リチウムLiOH·H₂Oと炭酸コバルトCoCO₃と二酸化ケイ素SiO₂をLi:Co:Siのモル比が1:0.9:0.1となる様に秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を大気中850°Cの温度で12時間加熱焼成し、冷却後、粒径53μm以下に粉碎整粒した。この焼成、粉碎整粒を2回繰り返してLiCo_{0.9}Si_{0.1}O₂の近似組成を有する本実施例の正

極活物質を作製した。

【0047】この様にして得られた電池Bについても、実施例1と同様に1mAの定電流で充電の終止電圧4.2V、放電の終止電圧2.5Vの条件で充放電サイクル試験を行ったところ、5サイクル目に最大の放電容量21mA·hを示し、実施例1の電池Aとほぼ同様な優れた充放電特性とサイクル効率及びサイクル寿命を示した。

【0048】(実施例3)本実施例は、実施例1の負極活物質の代わりに、下記の負極活物質を用いた場合である。負極活物質以外は全て実施例1と同様にして同様な電池を作製した。本実施例の負極活物質を次の様にして作製した。厚さ100μmの結晶質ケイ素基板の両面に、SiH₄ガスをプラズマ分解し、水素を約10at%含有する非晶質ケイ素を0.5μm析出させた後、得られた非晶質コートケイ素基板を粒径53μm以下に粉碎整粒した。この様にして得られた非晶質一結晶質複合ケイ素を負極活物質として用いた。

【0049】この様にして得られた電池Cについても、実施例1と同様に1mAの定電流で充電の終止電圧4.2V、放電の終止電圧2.5Vの条件で充放電サイクル試験を行ったところ、1サイクル目に最大の放電容量25mA·hを示し、実施例1の電池Aの最大容量に比べ約20%大きく、且つサイクル劣化は電池Aとほぼ同様なレベルであった。電池Aに比べ優れた充放電特性を有することが分かる。

【0050】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明は、非水電解

質二次電池の負極活物質としてリチウムを含有するケイ素Li_xSi(0≤x≤5)を、正極活物質として遷移金属を含有する金属酸化物を、電解質として有機溶媒もしくは高分子にリチウム化合物を溶解もしくは固溶したリチウムイオン導電性の非水電解質を用いたものであり、この様な負極活物質と正極活物質及び非水電解質を同時に組み合わせて用いることにより高電圧・高エネルギー密度で且つ大電流での充放電特性が優れると共に、過充電過放電による不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命の長い二次電池を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において実施した電池の構造の一例を示した説明図である。

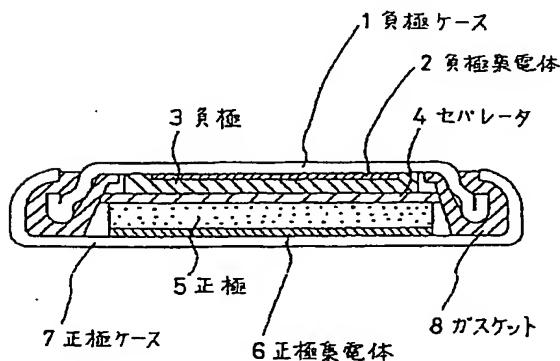
【図2】本発明による電池の1サイクル目と3サイクル目の充放電特性を示した説明図である。

【図3】本発明による電池のサイクル特性を示した説明図である。

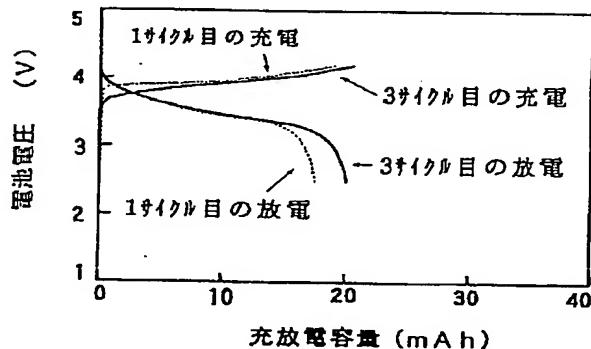
【符号の説明】

20	1 負極ケース
	2 負極集電体
	3 負極
	4 セパレータ
	5 正極
	6 正極集電体
	7 正極ケース
	8 ガスケット

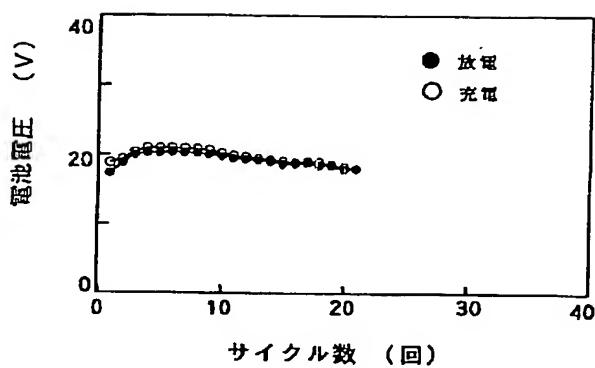
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 田原 謙介

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号

セイコ一電子部品株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)6月18日

【公開番号】特開平7-29602

【公開日】平成7年(1995)1月31日

【年通号数】公開特許公報7-297

【出願番号】特願平5-173313

【国際特許分類第6版】

H01M 10/40

4/02

10/36

〔F I〕

H01M 10/40 Z

4/02 B

10/36 Z

【手続補正書】

【提出日】平成10年3月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを含有するケイ素又はケイ素合金を活物質とする負極と、正極と、有機溶媒又は高分子にリチウム化合物を溶解もしくは固溶したリチウムイオン導電性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池であつて、前記負極が、予めリチウムを含有しないか又はリチウムとケイ素の組成比 L_i/S_i が1以下であるケイ素又はケイ素合金を有する負極基体とリチウム金属又はリチウムを含有する物質との電気化学的反応により該負極基体にリチウムイオンを吸蔵させ、リチウムとケイ素の組成比 L_i/S_i を $0 < L_i/S_i \leq 5$ としたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記負極基体に用いる該ケイ素又はケイ素合金が非晶質であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記負極が、予めリチウムを含有しないか又はリチウムとケイ素の組成比 L_i/S_i が1以下であるケイ素又はケイ素合金を有する負極基体とリチウム金属又はリチウムを含有する物質との電気化学的反応により該負極基体にリチウムイオンを吸蔵させ、リチウムとケイ素の組成比 L_i/S_i を $1 < L_i/S_i \leq 5$ としたものであることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記負極が、予めリチウムを含有しないか又はリチウムとケイ素の組成比 L_i/S_i が1以下であるケイ素又はケイ素合金と導電性を有する炭素と樹脂

結着剤とを含む負極基体とリチウム又はリチウムを含有する物質との電気化学的反応により該負極基体にリチウムイオンを吸蔵させたものであることを特徴とする請求項1乃至3いずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 正極活物質として、遷移金属酸化物を用いたことを特徴とする請求項1乃至4いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

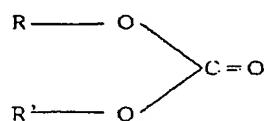
【請求項6】 前記正極の正極活物質として、組成式 $L_i M_b O_2$ で表され、Mは1種以上の遷移金属元素であり、a、bはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.3$ であるリチウムと遷移金属の複合酸化物を用いたことを特徴とする請求項5に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記正極の正極活物質として、組成式 $L_i M_b L_c O_2$ で表され、Mは1種以上の遷移金属元素、Lはホウ素B及びケイ素Siの中から選ばれた1種以上の類金属元素であり、a、b、cはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b + c \leq 1.3$ 、 $0 < c$ であるリチウムと遷移金属及び類金属の複合酸化物を用いたことを特徴とする請求項5に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 該非水電解質が溶媒としてエチレンカーポネートを含有することを特徴とする請求項1乃至7いずれか一項記載のに記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 該非水電解質が化1で表されるR-R'型アルキルカーポネートをも含有することを特徴とする請求項8に記載の非水電解質二次電池。

【化1】



【請求項10】 リチウムを含有するケイ素又はケイ素合金を活物質とする負極と、正極と、有機溶媒又は高分子にリチウム化合物を溶解もしくは固溶したリチウムイオン導電性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池において、予めリチウムを含有しないか又はリチウムとケイ素の組成比 L_i / S_i が1以下である粉末状のケイ素又はケイ素合金と粉末状の炭素と樹脂結着剤とを混合し、少なくともこれらを含む合剤とする工程と、この合剤を所定形状に成形し負極基体を作製する工程を有し、電池組み立て後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で、該負極基体とリチウム金属もしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応により該負極基体にリチウムイオンを吸収させて、リチウムとケイ素の組成比 L_i / S_i を $0 < L_i / S_i \leq 5$ とすることを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】この問題を解決するため、本発明においては、負極活物質として用いるリチウムを含有するケイ素 $L_i \times S_i$ 中のリチウム含有量 x を $0 \sim 5$ の範囲、より好ましくは $1 \sim 5$ の範囲に規制する。電池製造時及び充電時に負極活物質に収蔵される全リチウムイオンを含めて、含有するリチウム量 x をこの範囲に規制した場合には大きな電流密度で充放電した場合でもサイクル劣化が著しく小さいことが分かった。又、ケイ素もしくはリチウムを含有するケイ素として非晶質構造のものを用いた場合に特に充放電特性が優れ、サイクル劣化が小さいことが分かった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】このケイ素への電気化学的反応によるリチウムイオンの収蔵は、電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で行なうことが出来、具体的には次の様にして行なうことが出来る。即ち、(1) 該ケイ素又は該ケイ素と導電剤及び結着剤との混合合剤を所定形状に成形したものを一方の電極(作用極基体)とし、金属リチウム又はリチウムを含有する物質をもう一方の電極(対極)としてリチウムイオン導電性の非水電解質に接して両電極を対向させて電気化学的セルを構成し、作用極基体がカソード反応をする方向に適当な電流で通電し電気化学的にリチウムイオンを該ケイ素に収蔵せる。得られた該作用極基体をそのまま負極として又は負極を構成する負極活物質として用

いて非水電解質二次電池を構成する。(2) 該ケイ素又は該ケイ素と導電剤及び結着剤との混合合剤を所定形状に成形して負極基体とし、これにリチウムもしくはリシウムの合金を圧着してもしくは接触させて積層電極としたものを負極として非水電解質二次電池に組み込む。電池内でこの積層電極が電解質に触れる事により一種の局部電池を形成し自己放電し電気化学的にリチウムが負極基体中の該ケイ素に収蔵される方法。(3) 該ケイ素を負極基体の活物質とし、リチウムを含有しリチウムイオンを収蔵放出可能な物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池を構成する。電池として使用時に充電を行うことにより正極から放出されたリチウムイオンが負極基体中の該ケイ素に収蔵される方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】又、電解質としては、アーブチルラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォーメイト、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルフォルムアミド等の有機溶媒の単独又は混合溶媒に支持電解質として $L_i ClO_4$ 、 $L_i PF_6$ 、 $L_i B F_4$ 、 $L_i CF_3SO_3$ 等のリチウムイオン解離性リチウム化合物を溶解した非水(有機)電解液、ポリエチレンオキシドやポリフオスファゼン架橋体等の高分子に前記リチウム化合物を固溶させた高分子固体電解質等々のリチウムイオン導電性の非水電解質を用いる。この様な非水電解質を用いることにより、常温でも十分なりチウムイオン導電性が得られ、且つ充放電による負極活物質 $L_i \times S_i O$ の膨張収縮に起因する負極と電解質の剥離や電池内部抵抗の増加等の劣化が小さく、常温でも大電流での充放電が可能でしかも比較的サイクル寿命の長い二次電池が得られる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】更に、該リチウムを含有するケイ素 $L_i \times S_i$ ($0 \leq x \leq 5$) から成る負極活物質を上記のような有機溶媒もしくは高分子にリチウムイオン解離性のリチウム化合物を溶解もしくは固溶した非水電解質と共に用いた場合には、リチウムメタルの融点(約180°C)以下の温度でのリチウムイオンの収蔵及び放出反応による電池反応速度が充分大きいのため、室温もしくは常温動作型の非水電解質二次電池に特に適する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1：1混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムLiPF₆を1モル／l溶解したものを用いた。この様にして作製された電池（電池A）とするは、

室温で1週間放置エージングされた後、後述の充放電試験が行われた。このエージングによって、負極3のリチウム-負極ペレット積層電極は、電池内で非水電解液に触れることによりリチウムと負極ペレットが一種の局部電池を形成して自発的に反応し、リチウムフォイルは実質的に全て負極合剤に電気化学的に収蔵され、負極活性物質として用いたケイ素Siはリチウムを含有するケイ素Li_xSi（x1は約1）を生成した。